

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06056519  
PUBLICATION DATE : 01-03-94

APPLICATION DATE : 03-08-92  
APPLICATION NUMBER : 04226373

APPLICANT : NGK SPARK PLUG CO LTD;

INVENTOR : OZEKI HIROBUMI;

INT.CL. : C04B 35/46 H01B 3/12 H01P 7/10

TITLE : MICROWAVE DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a dielectric porcelain compsn. capable of making  $\tau_f$  close to zero or capable of arbitrarily and stably controlling to a desired value on the plus or minus side of zero as the center while maintaining  $\epsilon_r$  and no-load Q within a practical characteristic range and ensuring high quality even when firing is carried out at a low temp. or a firing temp. varies.

CONSTITUTION: This dielectric porcelain compsn. consists of a compsn. represented by  $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  (where  $0.925 \leq x \leq 0.950$ ) as a base and ZnO added by 3-9 pts.wt. per 100 pts.wt. of the base. Especially in the case of  $0.935 \leq x \leq 0.945$  and 6 pts.wt. ZnO, 3,900-4,100 Qu, -5 to +5ppm/ $^{\circ}\text{C}$   $\tau_f$  and about 21  $\epsilon_r$  are attained and high quality porcelain can be ensured even by firing at a low temp.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-56519

(43) 公開日 平成6年(1994)3月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46	F			
H 0 1 B 3/12	3 3 3	9059-5G		
H 0 1 P 7/10				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平4-226373

(22) 出願日 平成4年(1992)8月3日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 加藤 宗臣

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 尾関 博文

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

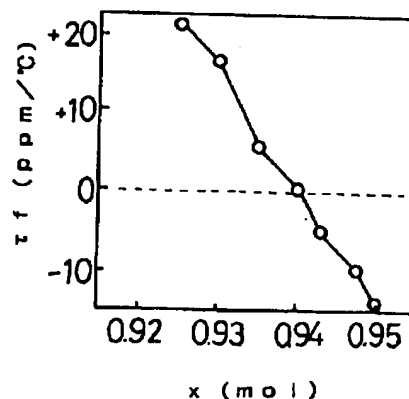
(74) 代理人 弁理士 小島 清路

(54) 【発明の名称】 マイクロ波誘電体磁器組成物

(57) 【要約】

【目的】  $\epsilon_r$  及び  $Q_u$  を実用的な特性範囲に維持しつつ、 $\tau_f$  をゼロに近づける又はゼロを中心としてプラス側とマイナス側の所望の値に任意に且つ安定して制御し得ることができ、更に低温で焼成しても若しくは焼成温度が変動しても高品質を備える誘電体磁器組成物を提供する。

【構成】 本磁器組成物は、 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  (但し、 $0.925 \leq x \leq 0.950$ ) で示される組成を主成分とし、これに、上記  $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  100重量部に対して3~9重量部の  $\text{ZnO}$  を添加含有したものである。特に、上記  $x$  が  $0.935 \sim 0.945$ 、 $\text{ZnO}$  の添加量が6重量%である場合は、 $Q_u$  が  $3900 \sim 4100$ 、 $\tau_f$  が  $-5 \sim +5$  (ppm/℃)、 $\epsilon_r$  が21前後であり、また低温で焼成しても高品質なものを確保できる。

[ $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 6$  重量%  $\text{ZnO}$ ] 磁器組成物

(2)

特開平6-56519

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  ; (但し、 $0.925 \leq x \leq 0.950$ ) で示される組成を主成分とし、これに、上記  $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  100重量部に対して3~9重量部の  $\text{ZnO}$  を添加含有させたことを特徴とするマイクロ波誘電体磁器組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロ波誘電体磁器組成物に関し、更に詳しく言えば、無負荷  $Q$  (以下、単に  $Q_u$  という。) を高い値で維持しつつ、共振周波数の温度係数 (以下、単に  $\tau f$  という。) をゼロに近づけることができ、更に  $\text{CaTiO}_3$  の混合割合を加減することによって、 $\tau f$  をゼロを中心としてプラス側とマイナス側に任意に制御し得ることができ、また  $\text{ZnO}$  の添加により低温で焼成しても高品質を備えるマイクロ波誘電体磁器組成物に関するものである。本発明は、マイクロ波領域において誘電体共振器、マイクロ波集積回路基板、各種マイクロ波回路のインピーダンス整合等に利用される。

【0002】

【従来の技術】 マイクロ波誘電体磁器組成物 (以下、単に誘電体磁器組成物という。) は、使用周波数が高周波となるに従って誘電損失が大きくなる傾向にあるので、マイクロ波数領域で  $Q_u$  の大きな誘電体磁器組成物が望まれている。従来の誘電体磁器材料としては、結晶構造がペロブスカイト相とイルメナイト相との2相を含む誘電体磁器組成物 (特開平2-129065号公報)、 $\text{MgTiO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  に所定量の  $\text{CaTiO}_3$  を含有した誘電体磁器組成物 (特開昭52-118599号公報) 等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前者の誘電体磁器組成物では  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$  等の他成分が多く含まれる上、 $Q_u$  も必ずしも大きな値とは言えない。後者の誘電体磁器組成物では、 $\text{TiO}_2$  を必須成分として含み、 $\text{CaTiO}_3$  の混合量が3~10重量%の範囲においては  $\tau f$  が  $+87 \sim -100$  と大きく変化し、0付近の小さな値には調整が困難等の問題があった。

【0004】 本発明は、上記問題点を解決するものであり、 $\text{CaTiO}_3$  及び  $\text{ZnO}$  の配合割合を加減することによって、 $\epsilon_r$  及び  $Q_u$  を実用的な特性範囲に維持しつつ、 $\tau f$  をゼロに近づける又はゼロを中心としてプラス側とマイナス側の所望の値に任意に且つ安定して制御し得ることができ、更に  $\text{ZnO}$  の添加により低温で焼成しても若しくは焼成温度が変動しても高品質を備える誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】 本発明者は、誘電体磁器組成物において、高い  $Q_u$  を維持しつつ、 $\tau f$  をゼロに近づけることができ、且つ焼成温度を変えても安定した品質を備える組成について種々検討した結果、 $\text{CaTiO}_3$  及び  $\text{ZnO}$  の添加割合を加減することによりこの欠点が解消されることを見出して、本発明を完成するに至ったのである。

【0006】 即ち、本発明の誘電体磁器組成物は、 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  ; (但し、 $0.925 \leq x \leq 0.950$ ) で示される組成を主成分とし、これに、上記  $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  100重量部に対して3~9重量部 (以下、3~9重量%という。) の  $\text{ZnO}$  を添加含有させたことを特徴とする。上記  $x$  が  $0.925$  より小さいと、 $\tau f$  が大きな正の値をとるとともに、 $Q_u$  が小さくなり、逆に  $0.950$  を越えると  $\tau f$  が大きな負の値を取り、好ましくないからである。また、特に、上記  $x$  が  $0.935 \sim 0.945$ 、 $\text{ZnO}$  の添加量が6重量%である場合は、 $Q_u$  が  $3900 \sim 4100$ 、 $\tau f$  が  $-5 \sim +5$  (ppm/°C)、 $\epsilon_r$  が21前後であり、また低温で焼成しても高品質なものを確保できるし、且つ焼成温度に対する安定性を示すので、好ましい。

【0007】 尚、 $\text{CaTiO}_3$  の混合割合が、多くなるほど、 $\tau f$  は負の値から正の方向へ向かい (図3)、 $\epsilon_r$  は大きくなり (図2)、一方  $Q_u$  は小さくなる傾向にある (図1)。また、図7に示すように、 $\text{ZnO}$  の添加により、低温 (例えば  $1325 \sim 1350^\circ\text{C}$ ) により焼成しても密度の高い焼結体を製造でき、そのため焼成温度を種々変動させても (又はたとえ低温で焼成しても) 安定した品質のものとすることができる (図4~11)。以上より、 $\text{CaTiO}_3$  及び  $\text{ZnO}$  の上記適正な混合範囲において、これらの性能のバランスのとれたものとなるとともに、安定した品質のものとなる。

【0008】

【実施例】 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。 $\text{MgO}$  粉末 (純度; 99.4%)、 $\text{CaO}$  として  $\text{CaCO}_3$  粉末 (純度; 99%)、 $\text{TiO}_2$  粉末 (純度; 99.98%)、 $\text{ZnO}$  粉末 (純度; 99.5%) を出発原料として、図1及び4に示すように、組成式  $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + y$  重量%  $\text{ZnO}$  ( $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3$  100重量部に対して  $\text{ZnO}$   $y$  重量部を意味する。) の各  $x$  と  $y$  が変化した組成になるように、所定量 (全量として約600g) を秤量、混合した。その後、ミキサーで乾式による混合 (20~30分) 及び一次粉碎を施した後、大気雰囲気中にて  $1100^\circ\text{C}$  の温度で2時間仮焼した。次いで、この仮焼粉末に適量の有機バインダー (29g) と水 (300~400g) を加え、20mmφのアルミナボールで、90rpm、23時間粉碎した。その後、真空凍結乾燥 (約0.4 Torr、 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 、約20

(3)

特開平6-56519

3

時間)により造粒し、この造粒された原料を用いて100 kg/cm<sup>2</sup>のプレス圧で19mmφ×11mm t (厚さ)の円柱状に成形した。

【0009】次に、この成形体を大気中、500℃、3時間にて脱脂し、その後、各図に示す1300～1425℃の範囲の各温度で、4時間焼成し、最後に両端面を約16mmφ×8mm t (厚さ)の円柱状に研磨して、誘電体試料とした。そして、各試料につき、平行導体板型誘電体円柱共振器法 (TE<sub>011</sub> MODE) 等により、 $\epsilon_r$  (比誘電率)、 $Q_u$ 及び $\tau f$ 、更に、焼結密度をアルキメデス法により測定した。尚、共振周波数は6 GHzである。これらの結果を図1～図11に示す。また、一例として、0.95MgTiO<sub>3</sub>・0.05CaTiO<sub>3</sub>の場合のX線回折の結果を図12 (0.95MgTiO<sub>3</sub>・0.05CaTiO<sub>3</sub>に対して6重量%のZnOを含有、1300℃で4時間焼成)、図13 (ZnOを含有せず、1360℃で4時間焼成)に示す。

【0010】これらの結果によれば、xMgTiO<sub>3</sub>・(1-x)CaTiO<sub>3</sub>のxが小さいと $Q_u$ 値は小さくなる傾向にあるが、逆に $\tau f$ と $\epsilon_r$ はプラス側に大きくなる傾向がある。尚、焼結密度は焼成温度が高いほど大きくなる傾向にあるが、ZnOの添加量が増すと焼成温度に対して平坦になる。焼成温度が1350～1425℃において、xが0.925～0.950の範囲では、 $\tau f$ は+23～-17、 $\epsilon_r$ は19～22、 $Q_u$ は3330～4390と実用的な特性範囲を示すため好ましい。特にxが0.940、ZnOの添加量が6重量%の場合は、例えば焼成温度が1350℃及び1375℃の場合をとると、図1～6に示すように、 $\tau f$ が-1～+1 ppm/℃、 $\epsilon_r$ が約21、 $Q_u$ が約4000であり、特に優れた性能バランスを示す。更に、 $\tau f$ に関して言えば、焼成温度に対する変化率が低いため0付近の小さな値を調節し易い。一方、CaTiO<sub>3</sub>を含まない場合は、 $Q_u$ 値が大きいものの $\epsilon_r$ が小さく、しかも $\tau f$ が-25～-44とマイナス側に著しく小さなものとなり、好ましくない。

【0011】また、図12に示すX線回折ピークの有無による分析方法によれば、本発明品の構造は、MgTiO<sub>3</sub> (○、一部ZnTiO<sub>3</sub>を含む。)とCaTiO<sub>3</sub> (●)を含み、他のピークとしてはMgO、TiO<sub>2</sub> (△、一部ZnTiO<sub>3</sub>を含む。)があり、MgO、CaO、TiO<sub>2</sub>を含んでいないことを示している。尚、図13は、ZnOを含まない場合のものであり、この場合はMgTiO<sub>3</sub> (○)とCaTiO<sub>3</sub> (●)とからなることを示しており、やはりMgO、CaO、TiO<sub>2</sub>を含んでいないことを示している。

【0012】更に、図示しないが、電子顕微鏡写真の結果によれば、焼成温度の上昇とともに粒子径が大きくなり(1300℃; 3.1μm、1350℃; 7.2μm、1400℃; 12.8μm、いずれもIntercept法

4

により測定)、しかも気孔が減少し、1400℃にて緻密化が完了することを示している。破断面は1300℃では粒界破壊、1350℃以上では粒内破壊を示した。

【0013】尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、前記仮焼温度等の仮焼条件、焼成温度等の焼成条件等は種々選択できる。

【0014】

【発明の効果】以上のように、本発明の誘電体磁器組成物は、 $Q_u$ 及び $\epsilon_r$ を実用的な(高い)特性範囲に維持しつつ、CaTiO<sub>3</sub>の配合割合を加減することによって、 $\tau f$ をゼロに近づける又はゼロを中心としてプラス側とマイナス側の所望の値に任意に制御し得ることができるとともに、 $\tau f$ を0付近に安定して調節できる。更に、ZnOの添加により、焼成温度を種々変動させても(又はたとえ低温で焼成しても)、密度が高く且つ高品質な焼結体とすることができる。従って、目的に応じて、CaTiO<sub>3</sub>及びZnOの混合割合を変えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】焼成温度1350℃にて製造された(xMgTiO<sub>3</sub>・(1-x)CaTiO<sub>3</sub>+6重量%ZnO)磁器組成物において、xと $Q_u$ との関係を示すグラフである。

【図2】図1にて示す磁器組成物において、xと $\epsilon_r$ との関係を示すグラフである。

【図3】図1にて示す磁器組成物において、xと $\tau f$ との関係を示すグラフである。

【図4】各焼成温度により焼成されて製造された(0.94MgTiO<sub>3</sub>・0.06CaTiO<sub>3</sub>+ (0～9)重量%ZnO)磁器組成物において、ZnO量と $Q_u$ との関係を示すグラフである。

【図5】図4にて示す磁器組成物において、ZnO量と $\epsilon_r$ との関係を示すグラフである。

【図6】図4にて示す磁器組成物において、ZnO量と $\tau f$ との関係を示すグラフである。

【図7】図4にて示す磁器組成物において、ZnO量と焼結密度との関係を示すグラフである。

【図8】(0.94MgTiO<sub>3</sub>・0.06CaTiO<sub>3</sub>+ (0～9)wt%ZnO)磁器組成物において、焼成温度と $Q_u$ との関係を示すグラフである。

【図9】図8にて示す磁器組成物において、焼成温度と $\epsilon_r$ との関係を示すグラフである。

【図10】図8にて示す磁器組成物において、焼成温度と $\tau f$ との関係を示すグラフである。

【図11】図8にて示す磁器組成物において、焼成温度と焼結密度との関係を示すグラフである。

【図12】(0.95MgTiO<sub>3</sub>・0.05CaTiO<sub>3</sub>+6wt%ZnO)磁器組成物のX線回折結果を示

(4)

特開平6-56519

5

6

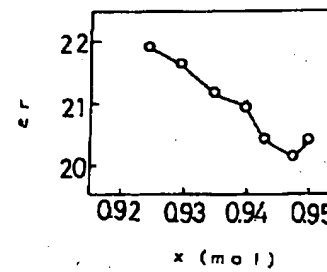
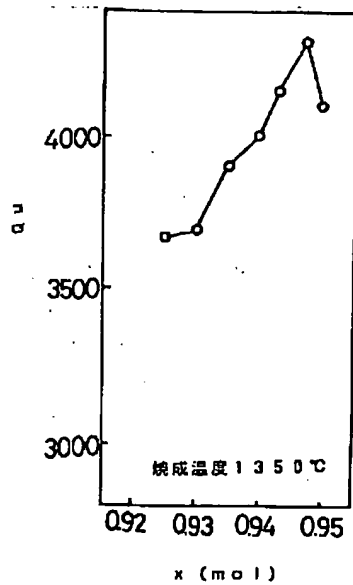
すグラフである。

、磁器組成物のX線回折結果を示すグラフである。

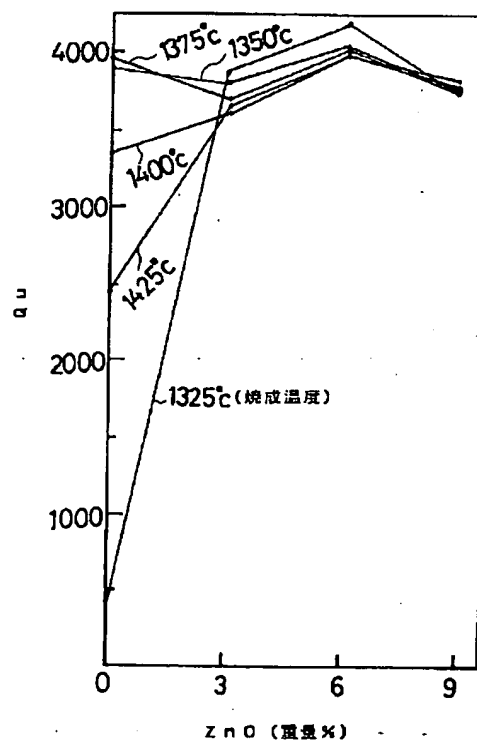
【図13】  $0.95\text{MgTiO}_3 \cdot 0.05\text{CaTiO}$ 

【図1】

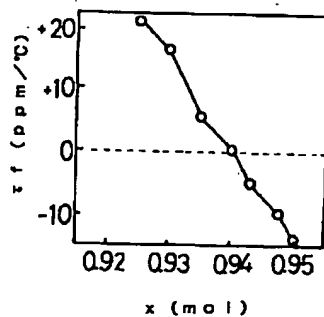
【図2】

【 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 6$  重量%ZnO】 磁器組成物【 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 6$  重量%ZnO】 磁器組成物

【図4】

【 $0.94\text{MgTiO}_3 \cdot 0.06\text{CaTiO}_3 + 0 \sim 9$  重量%ZnO】 磁器組成物

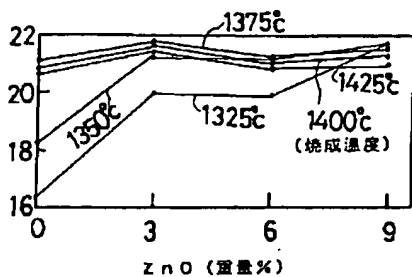
【図3】

【 $x\text{MgTiO}_3 \cdot (1-x)\text{CaTiO}_3 + 6$  重量%ZnO】 磁器組成物

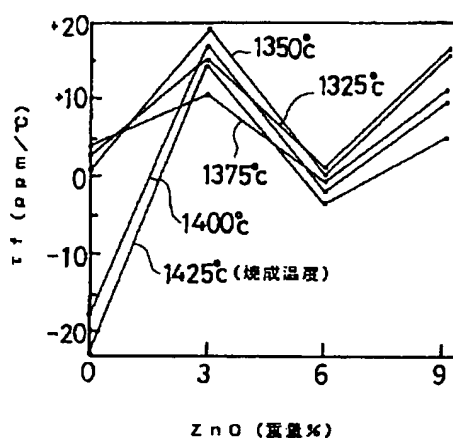
(5)

特開平6-56519

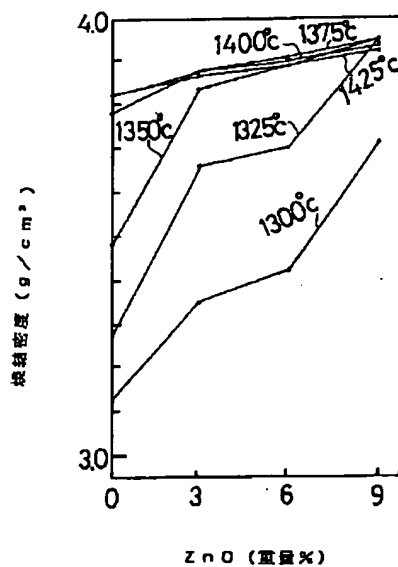
【図5】

[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9 重量%ZnO] 磁器組成物

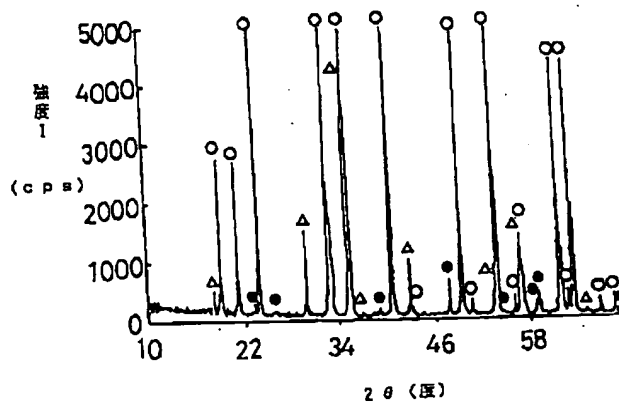
【図6】

[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9 重量%ZnO] 磁器組成物

【図7】

[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9 重量%ZnO] 磁器組成物

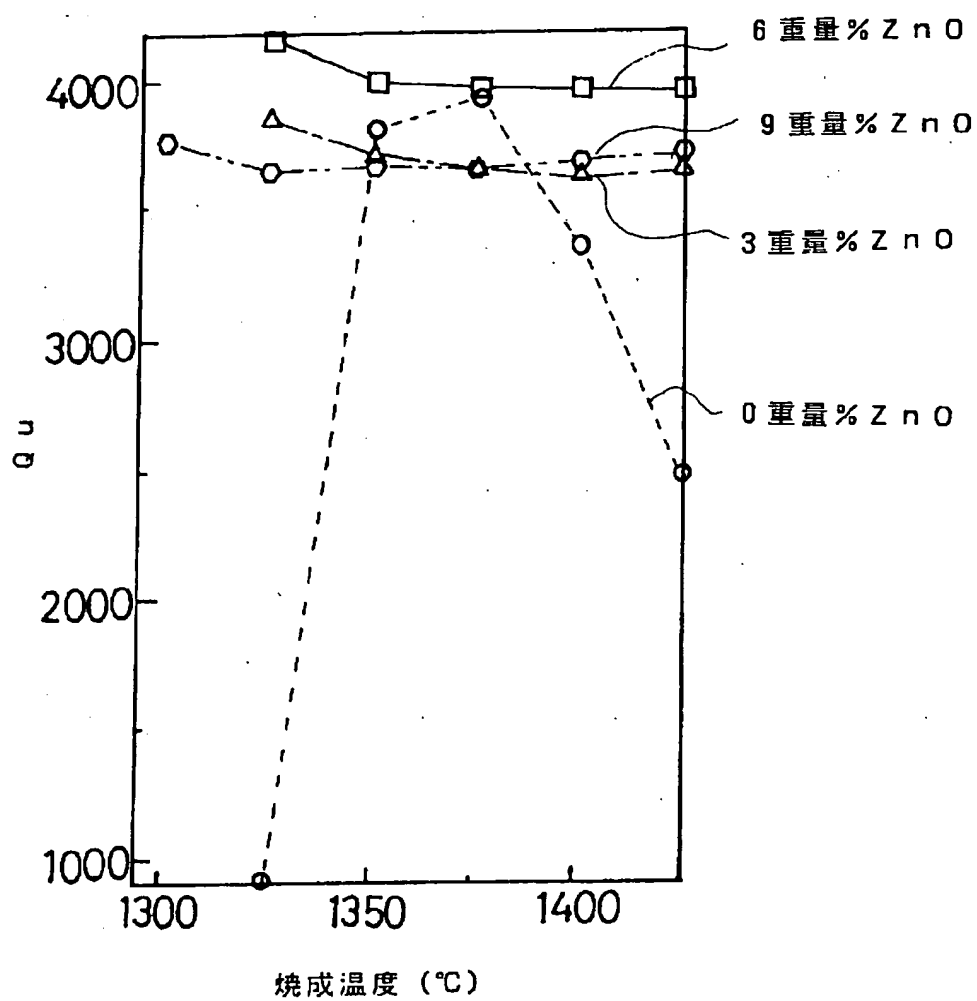
【図12】

[0.95MgTiO<sub>3</sub> · 0.05CaTiO<sub>3</sub> + 6 重量%ZnO] 磁器組成物

(6)

特開平6-56519

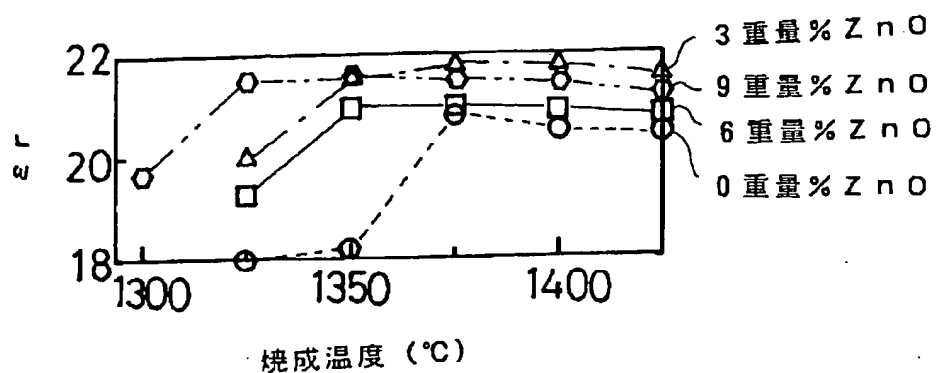
【図8】

[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9重量%ZnO] 磁器組成物

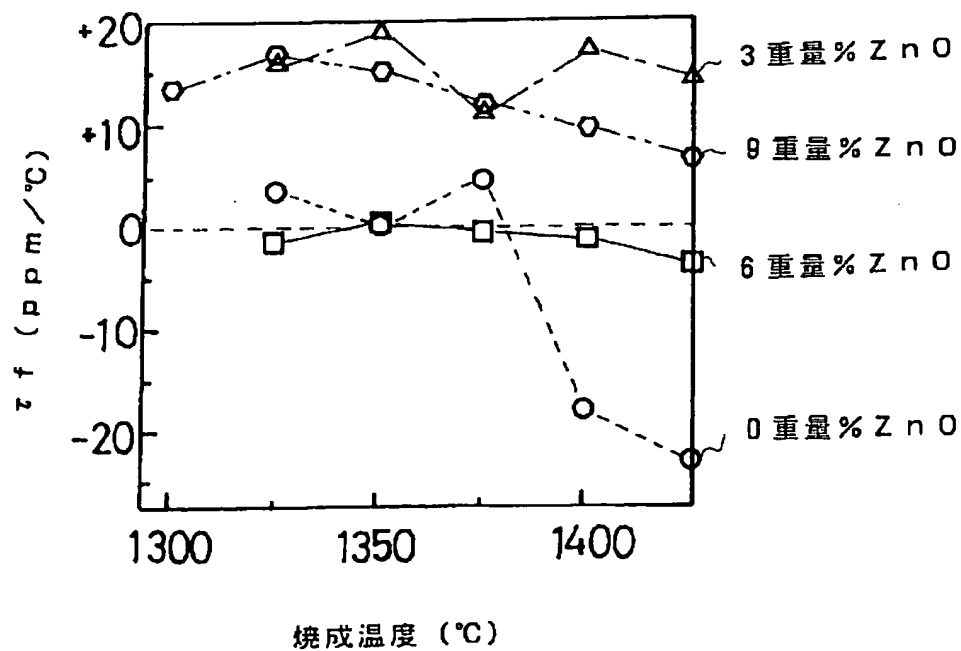
(7)

特開平6-56519

【図9】

[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9重量%ZnO] 磁器組成物

【図10】

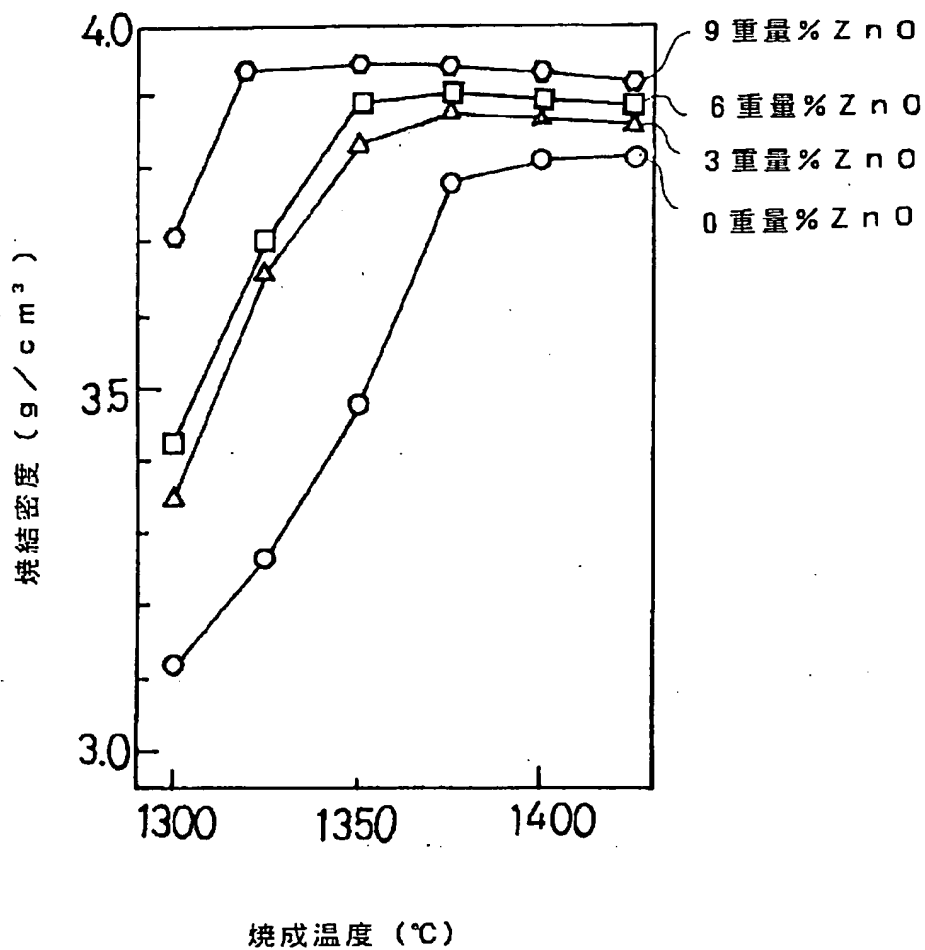
[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9重量%ZnO] 磁器組成物



(8)

特開平6-56519

【図11】

[0.94MgTiO<sub>3</sub> · 0.06CaTiO<sub>3</sub> + 0 ~ 9重量%ZnO] 磁器組成物

(9)

特開平6-56519

【図13】

[0.95MgTiO<sub>3</sub> · 0.05CaTiO<sub>3</sub>] 磁器組成物

